



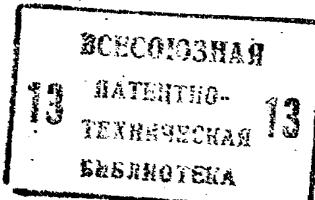
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (10) 1011236 A

З (5D) В 01 J 23/22; С 07 C 11/02

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



(21) 3339705/23-04
(22) 21.09.81
(46) 15.04.83. Бюл. № 14
(72) В.И.Никонов, С.В.Адельсон,
Ф.Г.Жагфаров, Е.М.Рудык, Г.П.Крей-
нина и Т.Н.Мухина
(71) Московский ордена Октябрьской
Революции и ордена Трудового Крас-
ного Знамени институт нефтехими-
ческой и газовой промышленности
им. И.М.Губкина
(53) 66.097.3(088.8)
(56) 1. Авторское свидетельство СССР
№ 882597, кл. С 07 С 4/06, 1979.
2. Авторское свидетельство СССР
по заявке 3275768/23-04,
кл. В 01 J 23/10, 1981.
3. Авторское свидетельство СССР
по заявке 2984901/23-04,
кл. С 01 G 11/04, В 01 J 23/22, 1980
(прототип).

(54) (57) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПИРОЛИЗА
УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ, содержащий
ванадат калия, промотор и синтети-
ческий корунд, о т л и ч а ю щ и й
с я тем, что, с целью снижения
коксуюемости и повышения активности
катализатора, в качестве промотора
он содержит окись бора при следую-
щем соотношении компонентов, мас.%:

| | |
|---------------------------|-----------|
| Ванадат | 5,0-6,5 |
| калия | |
| Окись | |
| бора | 1,0-3,0 |
| Синтетичес- кий корунд | |
| | Остальное |

SU (10) 1011236 A

Изобретение относится к катализаторам для процесса пиролиза углеводородного сырья.

Известен ванадиевый катализатор для пиролиза нефтяного сырья, содержащий 1,3 - 5,5 мас.% ванадата калия, 5 нанесенный на синтетический корунд. На данном катализаторе в процессе каталитического пиролиза прямогонного бензина ромашкинской нефти при 750°C, объемной скорости подачи бензина 2,5 ч⁻¹, подачи водяного пара 25 мас.% от массы бензина, выход этилена 37,6 мас.%, пропилена 14,2 мас.%, бутадиена 5,8 мас.% на сырье [1].

Недостатками этого катализатора являются низкий выход этилена и сравнительно большое образование в процессе пиролиза продуктов уплотнения, кокса 0,5(мас.% в расчете на сырье).

Известен катализатор для пиролиза углеводородного сырья, содержащий 8 - 12 мас.% окиси индия, 3-5 мас.% окиси калия и фаянсовый носитель [2]. 25

Недостатком этого катализатора является увеличенная коксуюемость (3,9 мас.% за 4 ч работы) в процессе пиролиза.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту к предлагаемому является катализатор для пиролиза углеводородного сырья, содержащий ванадат калия, промотор, в качестве которого катализатор содержит углекислый калий, и синтетический корунд, при следующем соотношении компонентов мас.%:

| | | |
|---------------|---------|----|
| Ванадат калия | 3,5-6,5 | 30 |
| Сульфат калия | 0,1-3,0 | 40 |

Синтетический корунд Остальное [3].

Недостатки этого катализатора - высокая коксуюемость и низкая активность в процессе пиролиза. Так, при 780°C и времени контакта 0,1 с, мас-с-сом отношении водяной пар : бензин 1:1, выход этилена составляет 40,5 мас.% пропилена 13,8 мас.%, бутилена 5,0 мас.%, а содержание кокса катализатора 0,2 мас.% на пропущенное сырье или 1,5 мас.% на катализатор.

Цель изобретения - снижение коксуюемости и повышение активности катализатора для пиролиза углеводородного сырья.

Указанная цель достигается катализатором - углеводородного сырья, содержащим ванадат калия, промотор - 60 окись бора и синтетический корунд при следующем соотношении компонентов, мас.%:

| | | |
|---------------|---------|----|
| Ванадат калия | 5,0-6,5 | 65 |
|---------------|---------|----|

Окись бора 1,0-3,0

Синтетический корунд Остальное

Использование предлагаемого катализатора дает возможность реализовать следующие его преимущества. Активность катализатора увеличивается, о чем свидетельствует повышение выхода непредельных углеводородов C₂-C₄ 64,2 - 64,4 мас.% (против 62,5 мас.% известного катализатора). Коксуюемость снижается до 0,10 - 0,15 мас.% на сырье или 1,0 - 1,15 мас.% на катализатор и по истечении 5 ч работы она составляет 0,06 - 0,07 или 0,5-1,1 мас.%, на сырье или катализатор, соответственно. Для известного катализатора коксуюемость после 5 ч работы составляет 0,08 мас.% на сырье или 1,2 мас.% на катализатор.

Предлагаемый катализатор без регенерации и потери активности проработал свыше 800 ч.

Катализатор готовят следующим образом.

Синтетический корундовый носитель, содержащий, мас.%:

| | |
|------------------------|------------|
| Окись кремния | 0,5-2,5 |
| Окись железа | 0,1-0,15 |
| Окись титана | 0,01-0,25 |
| Окись кальция | 0,01-0,15 |
| Окись магния | 0,01-0,15 |
| Окись калия | 0,01-0,15 |
| Окись натрия | 0,01-0,15 |
| Альфа - окись алюминия | Остальное, |

прокаливают при 750 - 780°C в муфельной печи 6 ч. Охлажденный до комнатной температуры корундовый носитель загружают в водяной раствор, содержащий 20% ванадата калия и 0,4 - 3,7% борной кислоты и выдерживают в растворе 1,0 - 5,0 ч при 60-90°C с перемешиванием.

Полученную катализаторную массу отделяют от раствора, после чего сушат 4 ч при 90 - 100°C.

После сушки катализатор прокаливают в муфельной печи в течение 5,0 - 6,0 ч при 750 - 760°C.

При мер 1 (сравнительный). Синтетический корундовый носитель, содержащий, мас.%:

| | |
|---------------|------|
| Окись кремния | 0,5 |
| Окись железа | 0,01 |
| Окись титана | 0,01 |
| Окись кальция | 0,01 |
| Окись магния | 0,01 |

Окись калия 0,01
Окись натрия 0,01
Альфа - окись алюминия 99,44

Прокаливают при 750°C в муфельной печи 6 ч. Охлажденный до комнатной температуры корундовый носитель загружают в водный раствор, содержащий 20% ванадата калия и 0,4% борной кислоты и выдерживают в растворе в течение 4 ч при 60°C с перешиванием. Полученную катализаторную массу отделяют от раствора, после чего сушат 4 ч при 90°C. После сушки катализатор прокаливают 6 ч при 750°C.

Катализатор, полученный указанным способом имеет состав, мас.:

| | |
|----------------------|--------------|
| Ванадат калия | 3,5 |
| Окись бора | 0,1 |
| Синтетический корунд | Остальное 20 |

П р и м е р 2. Условия приготовления аналогичны примеру 1 за исключением того, что корундовый носитель пропитывают в водной растворе, содержащем 20% KVO₃ и 1,3% борной кислоты.

Результаты каталитического пиролиза прямогонного бензина
 $t = 780^{\circ}\text{C}$, время контакта 0,1 с, массовое соотношение
водяной пар : бензин 1:1

| Катализа- | Выход на пропущенное сырье, мас.% | | | | | | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| | H ₂ | CH ₄ | C ₂ H ₆ | C ₂ H ₄ | C ₃ H ₈ | C ₂ H ₂ | C ₃ H ₆ | C ₄ H ₁₀ |
| Известный 1 | | | | 37,6 | | | | 14,2 |
| Известный 3 | 1,3 | 16,1 | 1,66 | 40,5 | 0,4 | 0,3 | 13,8 | 0,1 |
| По примеру 1 | 1,2 | 14,8 | 2,3 | 37,0 | 0,4 | 0,1 | 13,0 | 0,2 |
| По примеру 2 | 1,3 | 13,0 | 3,5 | 40,5 | 0,4 | 0,2 | 15,9 | 0,1 |
| По примеру 3 | 1,2 | 14,6 | 2,2 | 40,9 | 0,4 | 0,2 | 14,9 | 0,2 |
| Сравнительные примеры | | | | | | | | |
| 5% KVO ₃ - 0,5% B ₂ O ₃ синтети- ческий ко- рунд - ос- тальное | 1,2 | 14,0 | 2,0 | 35,0 | 0,4 | 0,1 | 13,6 | 0,2 |
| 6% KVO ₃ - 3,5% B ₂ O ₃ синтети- ческий ко- рунд - ос- тальное | 1,2 | 14,8 | 2,2 | 40,0 | 0,4 | 0,2 | 14,0 | 0,2 |

Катализатор имеет состав, мас.%:

| | |
|----------------------|-----|
| Ванадат калия | 5,0 |
| Окись бора | 1,0 |
| Синтетический корунд | |

П р и м е р 3. Условия приготовления аналогичны примеру 1 за исключением того, что корундовый носитель, имеет состав, мас.%:

| | |
|---------------|------|
| Окись кремния | 2,5 |
| Окись железа | 0,15 |
| Окись титана | 0,15 |
| Окись кальция | 0,15 |
| Окись магния | 0,15 |
| Окись калия | 0,15 |
| Окись натрия | 0,15 |

пропитывают в водном растворе, содержащем 20% ванадата калия и 3,7% борной кислоты.

Катализатор имеет состав, мас.%:

| | |
|---------------|-----|
| Ванадат калия | 6,5 |
| Окись бора | 3,0 |

Синтети-
ческий корунд

Результаты испытания предлагаемого катализатора в сравнении с известными представлены в таблице.

| Катализа- тор | Выход на пропущенное сырью, мас. % | | | | На катали- затор | На сырье |
|-----------------------------------------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------|----------|
| | C ₄ | C ₄ H ₆ | Непре- дель- ных уг- леводо- родов | Коксуюемость (содер- жание кокса, мас. % через 5 ч) | | |
| | | | | | | |
| Известный 1 | | 5,8 | | 2,0 | | 0,2 |
| Известный 3 | 3,2 | 5,0 | 62,5 | 1,2 | | 0,08 |
| По примеру 1 | 2,7 | 4,7 | 57,5 | 1,3 | | 0,13 |
| По примеру 2 | 3,0 | 5,0 | 64,4 | 1,1 | | 0,07 |
| По примеру 3 | 3,2 | 5,0 | 64,2 | 0,5 | | 0,06 |
| 5% КО - 0,5% ВО синтети- ческий ко- рунд - ос- тальное | 2,5 | 4,5 | 55,7 | - | | 0,3 |
| 6% КО - 3,5% ВО синтети- ческий ко- рунд - ос- тальное | 3,2 | 4,9 | 62,3 | - | | 0,1 |

Составитель Т. Белослюдова
 Редактор И. Касарда Техред Л. Пекарь Корректор В. Бутяга

Заказ 2623/9 Тираж 535 Подписьное
 ВНИИПИ Государственного комитета СССР
 по делам изобретений и открытий
 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4